

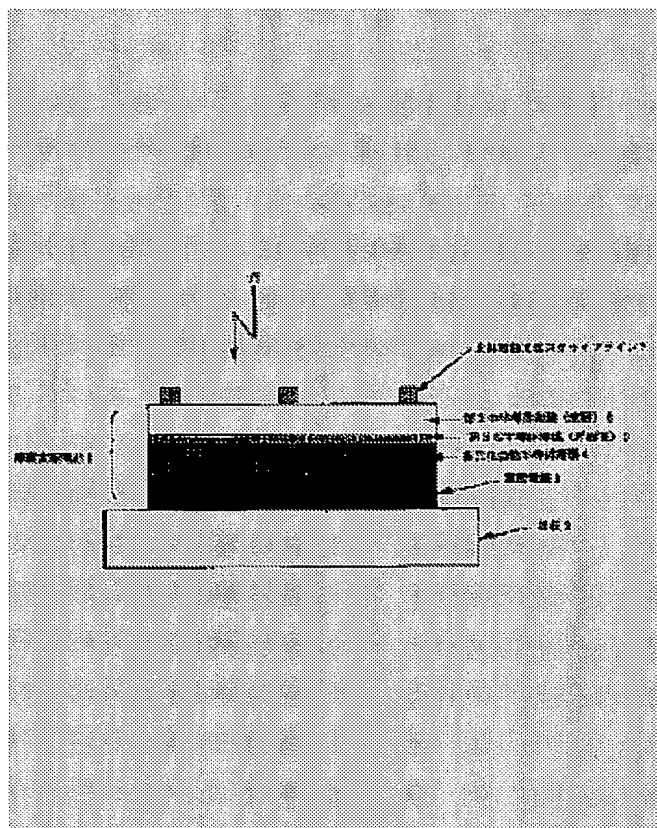
## THIN FILM SOLAR CELL AND MANUFACTURE THEREOF

Patent number: JP8330614  
Publication date: 1996-12-13  
Inventor: KUSHIYA KATSUMI; ARAI TETSUO  
Applicant: SHOWA SHELL SEKIYU  
Classification:  
- international: H01L31/04; H01L21/368  
- european:  
Application number: JP19950152762 19950529  
Priority number(s): JP19950152762 19950529

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP8330614

**PURPOSE:** To obtain a thin film solar cell having high conversion efficiency, without using harmful materials. **CONSTITUTION:** A thin film solar cell 1 has a structure comprising a metal back electrode 3, first p-type multi-element compd. semiconductor thin film 4 forming a photoabsorptive layer on the electrode layer 3, second n-type transparent and conductive metal oxide semiconductor thin film 6 forming a window layer, and third transparent high-resistance S-contained Zn mixed crystal compd. semiconductor thin film 5 laid at the interface between the films 4 and 5. The first semiconductor thin film 4 is grown on the layer 3, third semiconductor thin film 5 is chemically grown from a soln. on the film 4, and second semiconductor thin film 6 is grown on the film 5 to produce the cell 1.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3249342号  
(P3249342)

(45)発行日 平成14年1月21日(2002.1.21)

(24)登録日 平成13年11月9日(2001.11.9)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

H 0 1 L 31/04

識別記号

F I

H 0 1 L 31/04

E

請求項の数13(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平7-152762

(22)出願日 平成7年5月29日(1995.5.29)

(65)公開番号 特開平8-330614

(43)公開日 平成8年12月13日(1996.12.13)

審査請求日 平成10年12月28日(1998.12.28)

(73)特許権者 000186913

昭和シェル石油株式会社

東京都港区台場二丁目3番2号

(72)発明者 櫛屋 勝巳

東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

昭和シェル石油株式会社内

(72)発明者 新居 哲郎

東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

昭和シェル石油株式会社内

(74)代理人 100102602

弁理士 田中 康博

審査官 小原 博生

(56)参考文献 特開 平7-7167 (J P, A)

特開 平4-326525 (J P, A)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ヘテロ接合薄膜太陽電池及びその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属裏面電極層と、前記金属裏面電極層上に設けられp形又はn形の導電性を有する第1の多元化合物半導体薄膜と、前記第1の多元化合物半導体薄膜と反対の導電性を有し禁制帯幅が広くかつ透明で導電性を有する第2の金属酸化物半導体薄膜と、前記第1の多元化合物半導体薄膜と第2の金属酸化物半導体薄膜との間の界面に設けられ高抵抗を有する亜鉛混晶化合物半導体薄膜を有する構造からなるヘテロ接合薄膜太陽電池において、前記亜鉛混晶化合物半導体薄膜の亜鉛混晶化合物中の水酸化物の一部が酸化物に改質されたものであることを特徴とするヘテロ接合薄膜太陽電池。

【請求項2】 前記金属裏面電極層上に設けられp形又はn形の導電性を有する第1の多元化合物半導体薄膜の表面が、硫黄により改質されたものであることを特徴と

する請求項1に記載のヘテロ接合薄膜太陽電池。

【請求項3】 前記第1の多元化合物半導体薄膜が、光吸収層として供され、二セレン化銅インジウム(CI<sub>2</sub>S)、二セレン化銅インジウム・ガリウム(CIGS)又は二セレン・イオウ化銅インジウム・ガリウム(CIGSS)からなることを特徴とする請求項1又は2に記載のヘテロ接合薄膜太陽電池。

【請求項4】 前記禁制帯幅が広くかつ透明で導電性を有する第2の金属酸化物半導体薄膜が、窓層として供され、n形酸化亜鉛であることを特徴とする請求項1又は2に記載のヘテロ接合薄膜太陽電池。

【請求項5】 金属裏面電極層上にp形の導電性を有する第1の多元化合物半導体薄膜を作製し、前記第1の多元化合物半導体薄膜上に高抵抗を有する亜鉛混晶化合物半導体薄膜を溶液から化学的に成長させ、その上に前記

第1の多元化合物半導体薄膜の第1の導電形と反対の導電形を有し禁制帯幅が広くかつ透明で導電性を有する第2の金属酸化物半導体薄膜を成長させるヘテロ接合薄膜太陽電池の製造方法であって、前記第1の多元化合物半導体薄膜と第2の金属酸化物半導体薄膜の間の界面に設けられ高抵抗を有する亜鉛混晶化合物半導体薄膜が、亜鉛塩及びイオウ含有塩を適当な錯形成剤と混合して亜鉛塩及びイオウ含有塩を溶解させた溶液中に亜鉛アンモニア錯塩を形成させ、第1の多元化合物半導体薄膜を前記溶液中で接触させて、当該溶液から酸素、イオウ及び水酸基を含んだ亜鉛混晶化合物半導体薄膜を第1の多元化合物半導体薄膜上に成長させた後、前記亜鉛混晶化合物半導体薄膜を成長させた第1の多元化合物半導体薄膜を大気中でアニールして亜鉛混晶化合物中の水酸化物の一部を酸化物に改質を行なうことにより、高抵抗の酸素、イオウ及び水酸基を含んだ亜鉛混晶化合物を作製することを特徴とするヘテロ接合薄膜太陽電池の製造方法。

【請求項6】 前記酸素、イオウ及び水酸基を含んだ亜鉛混晶化合物半導体薄膜を第1の多元化合物半導体薄膜上に成長させた後、前記亜鉛混晶化合物半導体薄膜を成長させた第1の多元化合物半導体薄膜を大気中でアニールして第1の多元化合物半導体薄膜と亜鉛混晶化合物間のアニオン種の相互拡散を通して第1の多元化合物半導体薄膜表面の改質を行なうことにより、高抵抗の酸素、イオウ及び水酸基を含んだ亜鉛混晶化合物を作製することを特徴とする請求項5に記載のヘテロ接合薄膜太陽電池の製造方法。

【請求項7】 前記亜鉛塩が、硫酸亜鉛、塩化亜鉛及び酢酸亜鉛の1つであることを特徴とする請求項5又は6に記載のヘテロ接合薄膜太陽電池の製造方法。

【請求項8】 前記イオウ含有塩が、チオアセトアミド、チオリア、チオセミカルバジド、チオウレタンの1つであることを特徴とする請求項5又は6に記載のヘテロ接合薄膜太陽電池の製造方法。

【請求項9】 前記亜鉛塩及びイオウ含有塩と混合される錯形成剤が、水酸化アンモニウムからなることを特徴とする請求項5又は6に記載のヘテロ接合薄膜太陽電池の製造方法。

【請求項10】 前記亜鉛塩が、酢酸亜鉛であり、イオウ含有塩がチオリアからなることを特徴とする請求項5又は6に記載のヘテロ接合薄膜太陽電池の製造方法。

【請求項11】 前記溶液が、0.1M～4Mの水酸化アンモニウム中に溶解した0.01M～1Mの亜鉛塩及び0.1M～1Mのチオリアからなることを特徴とする請求項5又は6に記載のヘテロ接合薄膜太陽電池の製造方法。

【請求項12】 前記禁制帯幅が広くかつ透明で導電性を有する第2の金属酸化物半導体薄膜が、窓層として供され、n形酸化亜鉛であることを特徴とする請求項5乃至11の何れか1つ記載のヘテロ接合薄膜太陽電池の製

造方法。

【請求項13】 前記第1の多元化合物半導体薄膜が、光吸収層として供され、二セレン化銅インジウム(CIS)、二セレン化銅インジウム・ガリウム(CIGS)又は二セレン・イオウ化銅インジウム・ガリウム(CIGSS)からなることを特徴とする請求項5乃至11の何れか1つ記載のヘテロ接合薄膜太陽電池の製造方法。  
【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、多元化合物半導体薄膜を光吸収層として使用したヘテロ接合薄膜太陽電池、特に光吸収層としてCu-III-VI族カルコパイライト半導体、例えば二セレン化銅インジウム(CIS)、二セレン化銅インジウム・ガリウム(CIGS)あるいは二セレン・イオウ化銅インジウム・ガリウム(CIGSS)のようなp形半導体の光吸収層とpnヘテロ接合を有する薄膜太陽電池を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】前記タイプの薄膜太陽電池は広範囲に実用化可能であるとみなされ、米国特許第4335226号明細書(Michelsen 他による、1982年6月15日発行)に記載され、かつ高い変換効率の薄膜太陽電池を提供するためにCISからなる光吸収層上に硫化カドミウム(CdS)層を成長することを開示している。

【0003】このような高い変換効率の薄膜太陽電池を開発することを目的とした多くの刊行文献の中でも、米国特許第4611091号明細書(Choudray 他による、1986年9月9日発行)及び米国特許第5045409号明細書(Eberspacher 他による、1991年9月3日発行)は重要である。

【0004】米国特許第5045409号明細書はCISの薄膜光吸収層のセレン化の改良方法を、また、米国特許第4611091号明細書は、CIS薄膜光吸収層上に溶液から化学的に成長したCdS薄膜上に、有機金属化学的気相成長法(MOCVD法)により作製した酸化亜鉛のような、透明で導電性を有する広い禁制帯幅のn形半導体薄膜を成長させることによりCdS層の厚さを大幅に減少させる製造方法を開示している。

【0005】前記2つの特許明細書は、大面積薄膜太陽電池モジュールの製造方法において極めて重要と理解されているセレン化水素及びCdS等のような毒性の高い構成材料の使用量を最小限に抑えるかまたは排除するために有用な製造方法を開示している。

【0006】米国特許第4611091号明細書に記載された溶液から化学的にCdS薄膜を成長する作製方法はそれ以外の作製方法によるCdSよりもCIS薄膜光吸収層と高品質なヘテロ接合を形成し、かつシャント抵抗を高める効果を有するが、このような改良点はCIS薄膜光吸収層の溶液中への浸漬により形成されるヘテロ接合界面、特に薄膜光吸収層表面のエッチングあるいは選択的

なクリーニング効果も含まれるとみなしている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】ここ数年来、薄膜太陽電池からカドミウムのような毒性のある材料を原則的に排除しようとする試みが積極的に提案され実施されている。しかしながら、カドミウム等の毒性のある材料を含まないことと高品質なヘテロ接合を形成することで高い変換効率の薄膜太陽電池を作製する試みは成功していなかった。例えば、水酸化アンモニウムに酢酸亜鉛を溶解した溶液から成長した亜鉛化合物層は製膜後の大気中でのアニールを実施しても水酸化亜鉛を30モル%程度まで多量に含んだ酸化亜鉛薄膜であり、CdSと同程度の良好な薄膜層は得られなかった。本発明の課題は、前記構造を有するがカドミウムを含まない高い変換効率のヘテロ接合を有する薄膜太陽電池およびその製造方法を提供することである。

【0008】本発明のもう一つの課題は、大容量で経済性に優れ、良好な再現性で大量生産に適用可能で、かつ使用化学薬品の濃度や必要量が少ない、前記薄膜太陽電池およびその製造方法を提供することである。

【0009】本発明のもう一つの課題は、高い開放電圧( $V_{oc}$ )を有する薄膜太陽電池を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、金属裏面電極層と、前記金属裏面電極層上に設けられp形又はn形の導電形を有する第1の多元化合物半導体薄膜と、前記第1の多元化合物半導体薄膜と反対の導電形を有し禁制帯幅が広くかつ透明で導電性を有する第2の金属酸化物半導体薄膜と、前記第1の多元化合物半導体薄膜と第2の金属酸化物半導体薄膜との間の界面に設けられ高抵抗を有する亜鉛混晶化合物半導体薄膜を有する構造からなるヘテロ接合薄膜太陽電池において、前記亜鉛混晶化合物半導体薄膜の亜鉛混晶化合物中の水酸化物の一部が酸化物に改質されたものであることを特徴とするヘテロ接合薄膜太陽電池である。

【0011】本発明は、前記金属裏面電極層上に設けられp形又はn形の導電形を有する第1の多元化合物半導体薄膜の表面が、硫黄により改質されたものであるヘテロ接合薄膜太陽電池である。

【0012】本発明は、前記第1の多元化合物半導体薄膜が、光吸収層として供され、二セレン化銅インジウム(CIS)、二セレン化銅インジウム・ガリウム(CIGS)又は二セレン・イオウ化銅インジウム・ガリウム(CIGSS)からなるヘテロ接合薄膜太陽電池である。

【0013】本発明は、前記禁制帯幅が広くかつ透明で導電性を有する第2の金属酸化物半導体薄膜が、窓層として供され、n形酸化亜鉛であるヘテロ接合薄膜太陽電池である。

【0014】本発明は、金属裏面電極層上にp形の導電

形を有する第1の多元化合物半導体薄膜を作製し、前記第1の多元化合物半導体薄膜上に高抵抗を有する亜鉛混晶化合物半導体薄膜を溶液から化学的に成長させ、その上に前記第1の多元化合物半導体薄膜の第1の導電形と反対の導電形を有し禁制帯幅が広くかつ透明で導電性を有する第2の金属酸化物半導体薄膜を成長させるヘテロ接合薄膜太陽電池の製造方法であって、前記第1の多元化合物半導体薄膜と第2の金属酸化物半導体薄膜の間の界面に設けられ高抵抗を有する亜鉛混晶化合物半導体薄膜が、亜鉛塩及びイオウ含有塩を適当な錯形成剤と混合して亜鉛塩及びイオウ含有塩を溶解させた溶液中に亜鉛アンモニア錯塩を形成させ、第1の多元化合物半導体薄膜を前記溶液中で接触させて、当該溶液から酸素、イオウ及び水酸基を含んだ亜鉛混晶化合物半導体薄膜を第1の多元化合物半導体薄膜上に成長させた後、前記亜鉛混晶化合物半導体薄膜を成長させた第1の多元化合物半導体薄膜を大気中でアニールして亜鉛混晶化合物中の水酸化物の一部を酸化物に改質を行なうことにより、高抵抗の酸素、イオウ及び水酸基を含んだ亜鉛混晶化合物を作製するヘテロ接合薄膜太陽電池の製造方法である。

【0015】本発明は、前記酸素、イオウ及び水酸基を含んだ亜鉛混晶化合物半導体薄膜を第1の多元化合物半導体薄膜上に成長させた後、前記亜鉛混晶化合物半導体薄膜を成長させた第1の多元化合物半導体薄膜を大気中でアニールして第1の多元化合物半導体薄膜と亜鉛混晶化合物間のアニオン種の相互拡散を通して第1の多元化合物半導体薄膜表面の改質を行なうことにより、高抵抗の酸素、イオウ及び水酸基を含んだ亜鉛混晶化合物を作製するヘテロ接合薄膜太陽電池の製造方法である。

【0016】本発明は、前記亜鉛塩が、硫酸亜鉛、塩化亜鉛及び酢酸亜鉛の1つであるヘテロ接合薄膜太陽電池の製造方法である。

【0017】本発明は、前記イオウ含有塩が、チオアセトアミド、チオリア、チオセミカルバジド、チオウレタンの1つであるヘテロ接合薄膜太陽電池の製造方法である。

【0018】本発明は、前記亜鉛塩及びイオウ含有塩と混合される錯形成剤が、水酸化アンモニウムからなるヘテロ接合薄膜太陽電池の製造方法である。

【0019】本発明は、前記亜鉛塩が、酢酸亜鉛であり、イオウ含有塩がチオリアからなるヘテロ接合薄膜太陽電池の製造方法である。

【0020】本発明は、前記溶液が、0.1M～4Mの水酸化アンモニウム中に溶解した0.01M～1Mの亜鉛塩及び0.1M～1Mのチオリアからなるヘテロ接合薄膜太陽電池の製造方法である。

【0021】本発明は、前記禁制帯幅が広くかつ透明で導電性を有する第2の金属酸化物半導体薄膜が、窓層として供され、n形酸化亜鉛であるヘテロ接合薄膜太陽電池の製造方法である。

【0022】本発明は、前記第1の多元化合物半導体薄膜が、光吸収層として供され、二セレン化銅インジウム(CIS)、二セレン化銅インジウム・ガリウム(CIGS)又は二セレン・イオウ化銅インジウム・ガリウム(CIGSS)からなるヘテロ接合薄膜太陽電池の製造方法である。

【0023】

【作用】溶液から化学的に、透明で高抵抗なイオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜を、p形の導電形を有するCu—III—V族カルコパイライト構造の光吸収層として供される半導体薄膜上に安定に成長することで高い変換効率の薄膜太陽電池が作製され、従来の硫化カドミウムをその構成材料として含むCu—III—V族カルコパイライト構造の光吸収層を有する薄膜太陽電池のカドミウムの毒性という問題を解決し、かつ簡単な装置構成と安価な作製法で、安全性に問題のない大面積太陽電池モジュールの製造を可能にする。また、溶液からの化学的成長であるが、カドミウムのような毒性のある材料を含んだ廃液が生成せず、結果的に廃液処理コストの削減から製造コストの引下げに寄与し、薄膜太陽電池自体のコスト引下げが可能となる。

【0024】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面に基づいて説明する。図1に本発明の薄膜太陽電池の構造例を示す。薄膜太陽電池1は1～3mm厚さを有するガラス基板2上に形成される。裏面電極3は、前記ガラス基板2上に作製される1～2ミクロンの厚さのモリブデンあるいはチタン等の金属である。光吸収層として供される第1の半導体薄膜4は、p形の導電形を有するCu—III—V族カルコパイライト構造の厚さ1～3ミクロンの薄膜、例えば、CIS、CIGSあるいはCIGSS等の多元化合物半導体薄膜である。この薄膜上に、以下に記載するような溶液から化学的に成長させた高抵抗のイオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜5が形成される。その上に、窓層として供されるn形の導電形を有する禁制帯幅が広くかつ透明で導電性を有する厚さ0.5～3ミクロンの酸化亜鉛からなる第2の金属酸化物半導体薄膜6が形成される。更に、上部電極あるいはスクライプライン7が、n形酸化亜鉛からなる第2の金属酸化物半導体薄膜6の露出表面に作製される。

【0025】本発明の薄膜太陽電池1は、光吸収層として供される第1の半導体薄膜4と窓層として供される第2の半導体薄膜6の界面に、酢酸亜鉛を液温80℃の水酸化アンモニウムに溶解して亜鉛アンモニウム錯塩を形成させ、その溶液中にイオウ含有塩であるチオリアを溶解し、光吸収層として供される第1の半導体薄膜4を前記溶液と3分間接触させて、第1の半導体薄膜4上に当該溶液からイオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜5を化学的に成長させ、かつ成長したイオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜5を大気中で設定温度200℃で15分間アニール

することで乾燥し、かつ膜中の水酸化亜鉛の一部を酸化亜鉛に転化すると同時にイオウによる第1の半導体薄膜4表面の改質を促進する工程により作製されたイオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜5を有する構造からなることを特徴とする。イオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜5はアニール工程の前に、窒素ガスを表面に吹きつけることで乾燥させることができる。

【0026】前記薄膜太陽電池は、光吸収層として供される第1の半導体薄膜と窓層として供される第2の半導体薄膜の界面に、溶液から化学的に成長される透明で高抵抗なイオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜が、硫酸亜鉛、塩化亜鉛及び酢酸亜鉛、有利には酢酸亜鉛を適当な錯形成剤、例えば水酸化アンモニウムに溶解して作製した溶液中で亜鉛アンモニウム錯塩を形成させ、その溶液中にイオウ含有塩、例えば、チオリア、チオアセトアミド、チオウレタン及びチオセミカルバジド、有利にはチオリアを溶解し、光吸収層として供される第1の半導体薄膜を前記溶液と接触させて、第1の半導体薄膜上に当該溶液からイオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜を成長させ、かつ成長したイオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜を大気中で数分～数十分間アニールすることで乾燥し、かつ膜中の水酸化亜鉛を酸化亜鉛に転化すると同時にイオウによる第1の半導体薄膜表面の改質を促進する工程により作製されたイオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜を有する構造からなる。イオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜はアニール工程の前に、窒素ガスを表面に吹きつけることで乾燥させる。

【0027】前記イオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜の作製に有利な溶液は、2.5 M水酸化アンモニウム中に溶解した0.025 M亜鉛塩及び0.375 Mチオリアからなる。亜鉛塩が、有利には酢酸亜鉛である。有利な溶液温度は80℃であり、浸漬時間は3分間及びアニール温度は設定温度で200℃であり、アニール時間は15分間である。50%までの酢酸亜鉛またはチオリア濃度の低下は、イオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜作製に許容される浸漬時間内であるが、再現性が幾分か劣り、かつ生産性からは短時間の方が望ましい。2 Mまでのチオリア濃度の増加も許容されるが、より低い濃度、有利には0.35 M～1.1 Mの範囲では同程度の変換効率を得られる。ここで、化学薬品使用量の削減に有利であることからより低い濃度の方が好ましい。

【0028】前記イオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜の作製に有利な浸漬時間は1～5分間であり、この時間内で良好な変換効率を有する薄膜太陽電池が得られる。特に、高い開放電圧( $V_{oc}$ )を有する薄膜太陽電池を作製するためには浸漬時間3分間が好ましい。

【0029】光吸収層として供される第1の半導体薄膜4と窓層として供される第2の半導体薄膜6の界面に、溶液から化学的に成長される高抵抗な半導体薄膜がZn、O、S及びOHから構成されることは、XPS(X-ray Phot

oelectron Spectroscopy、X線による光電子分光法)により裏付けられる。

【0030】高抵抗のイオウ含有混晶化合物半導体は、 $n$ 形の導電性を有する $\text{Sn}(\text{O}, \text{OH}, \text{S})_x$ 、 $\text{Cd}(\text{O}, \text{OH}, \text{S})_x$ 、 $\text{CdZn}(\text{O}, \text{OH}, \text{S})_x$ 、 $\text{ZnSn}(\text{O}, \text{OH}, \text{S})_x$ 、 $\text{Sn}(\text{O}, \text{OH}, \text{S})_x$ 、 $\text{In}(\text{O}, \text{O}, \text{H}, \text{S})_x$ 、 $\text{Ga}(\text{O}, \text{OH}, \text{S})_x$ 、 $\text{InGa}(\text{O}, \text{OH}, \text{S})_x$ を含むことができる。

【0031】図2に、チオリア濃度を変化させて作製したイオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜を有するCIS薄膜太陽電池の開放電圧 $V_{oc}$ 及び曲線因子 $FF$ の変化特性を示す。図2に示す前記特性より、有利なチオリア濃度は、化学薬品使用量の削減から好ましい低い濃度である0.3～0.4 M、特に0.375Mで高い開放電圧 $V_{oc}$ を、0.4 Mで高い曲線因子 $FF$ を夫々示した。この時の他の薬品濃度は、2.5 M水酸化アンモニウム、0.025 M酢酸亜鉛であった。

【0032】図3に、イオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜を有するCIS薄膜太陽電池のアニール温度に対する曲線因子 $FF$ の変化特性を示す。図3に示す前記特性より、良好な変換効率を有する薄膜太陽電池を作製するためには、設定温度で150～250℃の範囲のアニール、有利には設定温度で200℃が必要であることがわかる。アニール時間はいずれも15分間である。

【0033】図4に、図1に示す本発明の界面層（バッファ層）がイオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜からなるCIS薄膜太陽電池の電圧 $V$  [V]の変化に対する電流密度 $J$  [ $\text{mA}/\text{cm}^2$ ]の変化特性を、前記CIS薄膜太陽電池と同様の構造で界面層（バッファ層）が薄膜CdS層からなるCIS薄膜太陽電池のそれと比較して示す。なお、前記特性の測定条件および結果は、以下のとおりである。有効発電面積0.95  $\text{cm}^2$ 、エアマスAM1.5、照射強度100mW/ $\text{cm}^2$ で、Zn混晶化合物界面層(a)においては、開放電圧 $V_{oc}=0.480$  [V]、短絡電流密度 $J_{sc}=37.8$  [ $\text{mA}/\text{cm}^2$ ]、曲線因子 $FF=0.67$ 、変換効率 $E_{tr}=12.1$  [%]であり、CdS界面層(b)においては、開放電圧 $V_{oc}=0.458$  [V]、短絡電流密度 $J_{sc}=36.2$  [ $\text{mA}/\text{cm}^2$ ]、曲線因子 $FF=0.68$ 、変換効率 $E_{tr}=11.26$  [%]である。前記特性から明らかなように、イオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜を有するCIS薄膜太陽電池の方が高い開放電圧 $V_{oc}$ を示している。その結果、イオウ含有亜鉛混晶化合

物半導体薄膜を使用することでCdSと同程度あるいはそれ以上の性能を有するCIS薄膜太陽電池が作製できることが示された。

【0034】

【発明の効果】以上の記載のように本発明によれば、従来からの硫化カドミウムをその構成材料として含むCu-I II-VI族カルコパイライト構造の光吸収層を有する薄膜太陽電池のカドミウムの毒性に関係した課題が解決でき、かつ安全性に問題のない大面積太陽電池モジュールの製造を可能にし、また、溶液からの化学的成長であるが、カドミウムのような毒性のある材料を含んだ廃液が生成せず、結果的に廃液処理コストの削減から製造コストの引き下げに寄与し、薄膜太陽電池自体のコスト引き下げが可能となる高抵抗なイオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜を有する、高い変換効率の薄膜太陽電池を作製することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例の薄膜太陽電池の構造を示す断面図である。

【図2】イオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜を有するCIS薄膜太陽電池のチオリア濃度の変化に対する開放電圧 $V_{oc}$ 及び曲線因子 $FF$ の変化の特性を示す図である。

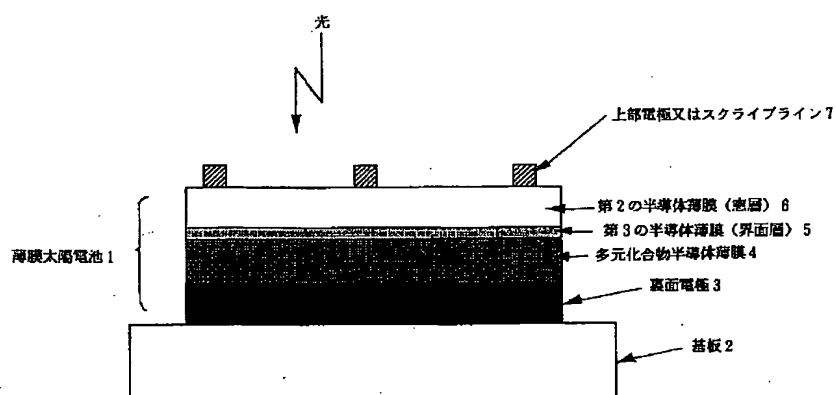
【図3】イオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜を有するCIS薄膜太陽電池特性の曲線因子 $FF$ に及ぼすアニールの効果を示す図である。

【図4】図1に図示の界面層がイオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜からなるCIS薄膜太陽電池の電流電圧特性を、前記CIS薄膜太陽電池と同じ構造で界面層が薄膜CdS層からなるCIS薄膜太陽電池のそれと比較して示した図である。

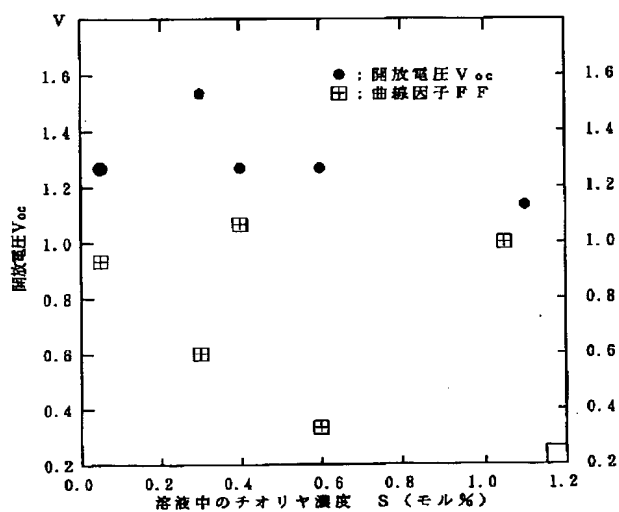
【符号の説明】

- 1 薄膜太陽電池
- 2 基板（ガラス）
- 3 裏面電極（金属）
- 4 p形の第1の半導体薄膜（光吸収層）
- 5 イオウ含有亜鉛混晶化合物からなる第3の半導体薄膜（界面層）
- 6 n形の第2の半導体薄膜（窓層）
- 7 上部電極あるいはスクライプライン

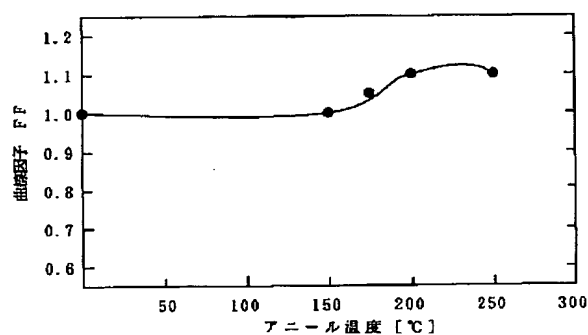
【図1】



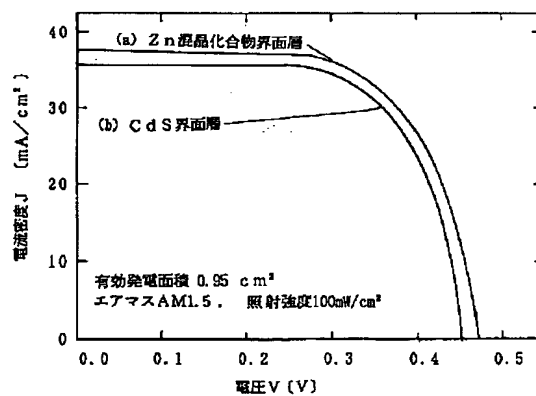
【図2】



【図3】



【図4】



(a) Zn混晶化合物界面層

 $V_{oc}=0.480[\text{V}]$  $J_{sc}=37.8[\text{mA/cm}^2]$  $FF=0.67$  $E_{ff}=12.1[\%]$  (変換効率)

(b) CdS界面層

 $V_{oc}=0.458[\text{V}]$  $J_{sc}=36.2[\text{mA/cm}^2]$  $FF=0.68$  $E_{ff}=11.26[\%]$  (変換効率)

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)

H01L 31/04 - 31/078